

KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code: B1

(11) Publication No. 1019980141401

(44) Publication Date. 19980320

(21) Application No. 1019950028995

(22) Application Date. 19950905

(51) IPC Code:

C04B 35/49

(71) Applicant:

KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(72) Inventor:

KIM, HYO TAE

KIM, YUN HO

(30) Priority:

(54) Title of Invention

DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION FOR HIGH FREQUENCY AND
PREPARATION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a dielectric ceramic composition composed of cheap three components which has low sintering temperature, and high mechanical strength and dielectric characteristics without adding a sintering aid for high frequency.

CONSTITUTION: The process for preparing a dielectric ceramic composition includes: preparing the composition comprising ZnTi₂O₅ containing ZnO and TiO₂ in a molar ratio of 1:2 or TiO₂-x(ZnO) containing TiO₂ and ZnO in the ratio of 1:0.04-1.00, resulting in (Zn_{1-y}(Ca,Ba,Sr)_yO)_xTiO_{3-x}, in which x is in the range of between 0.04 and 1.00, y is in the range of less than 0.90; wet milling, then calcination; and sintering at 900-1250deg.C for 2-4hrs.

COPYRIGHT 2000 KIPO

If display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51)○Int. Cl. 6	(11) 등록번호	특0141401	
C04B 35 /49	(24) 등록일자	1998년03월20일	
(21) 출원번호	특1995-028995	(65) 공개번호	특 1997-015538
(22) 출원일자	1995년09월05일	(43) 공개일자	1997년04월28일
(73) 특허권자	한국과학기술연구원 김은영 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1		
(72) 발명자	김효태 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST아파트 36호 김윤호 서울특별시 노원구 공릉2동 254번지 태릉우성아파트 6동 803호		
(74) 대리인	박장원		
심사관 :	정상섭		
(54) 고주파용 유전체 자기조성을 및 그 제조방법			

요약

본 발명은 고주파용 유전체 자기조성을 및 그 제조방법에 관한 것으로, 종래의 고주파 유전체 조성은 소결온도가 적어도 1300~1600°C의 고온일 뿐 아니라, 소결조제(sintering aids)를 첨가하지 않고는 소자로서 사용될 수 있는 충분한 기계적 강도와 유전특성을 가진 치밀한 소결체를 얻을 수 없었다.

이에 1mol의 ZnO와 2mol의 TiO₂를 조합으로 하는 ZnTi₂O₅에서 Zn₂₊이온을 Ca₂₊, Ba₂₊, Sr₂₊ 중 선택된 하나의 이온으로 치환한 [(1-x)Zn_x(Ca, Ba, Sr)]Ti₂O₅ 이때, x = 0.001~0.90 mol인 고주파용 유전체 자기조성을 또는 1mol의 TiO₂ 대해 ZnO를 0.04~1.00mol까지 첨가한 TiO₂-x(ZnO)에서 Zn₂₊이온을 Ca₂₊, Ba₂₊, Sr₂₊ 중 선택된 하나의 이온으로 치환한 [(1-x)Zn_x(Ca, Ba, Sr)]TiO₃ 이때, X = 0.01~0.90 mol인 본 발명을 제공함으로써 900~1250°C의 비교적 낮은 온도에서 소결되고, 소결조제 없이도 치밀한 미세구조와 우수한 유전특성을 가지며, 다양한 온도보상 범위를 갖고, 비교적 값싼 금속산화물 원료만으로 구성된 3성분계 조성을 갖는 온도보상용 마이크로웨이브 유전체 조성을 제공하도록 한 것이다.

영세서

[발명의 명칭]

고주파용 유전체 자기조성을 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고주파용 유전체 자기조성을 및 제조방법에 관한 것으로, 특히 1mol의 ZnO와 2mol의 TiO₂를 조합으로 하는 ZnTi₂O₅ 또는 1mol의 TiO₂에 대해 ZnO를 0.04~1.00mol까지 첨가한 TiO₂-x(ZnO)로 구성되는 고주파용 유전체 자기조성을 및 그 제조방법에 관한 것이다.

최근 무선전화기, 휴대용 전화기 등의 이동통신을 이용한 위성통신을 이용한 송수신기에 사용되는 전자부품에는 이용주파수의 고주파화 및 소형화, 경량화가 요구되고 있는 실정이다. 따라서 고주파 대응부품도 기존의 벌크(bulk)형에서 표면실

장이 가능한 적층형 및 복합형으로 개발되어 대체해 나가고 있다.

일반적으로 세라믹 유전체는 전기회로에서 여러 가지 기능의 목적으로 사용되고 있는 바, 예를 들면 바이 패싱(by-passing), 커플링(coupling) 및 필터링(filtering) 등이다. 그중에서도 특히 온도보상용 세라믹 유전체는 정합(coupling) 회로, 대역여파기(filters) 및 공진기(resonators) 등의 고주파용 소자의 제조에 사용된다.

이러한 목적에 사용되기 위한 중요한 전기적 특성으로는 높은 유전상수(dielectric constant: ϵ_r), 낮은 유전손실(dielectric loss:tan δ)은 높은 품질계수(quality factor:Q)와 낮은 정전용량 또는 공진주파수의 온도계수(temperature coefficient of capacitance and/or resonant frequency:TCC and/or τ_r)이며, 그 외에 높은 절연저항과 기계적 강도, 낮은 열팽창 계수 등에 요구된다.

실용상에서는 timing, tuning과 같은 고주파용도로 적합한 특성요소중 무엇보다도 중요한 것은 높은 품질계수와 정전용량 혹은 공진주파수의 안전성이며, 더군다나 투닝회로에서 회로의 공진주파수는 온도, 습도, 전압 및 전류의 변화와 같은 회로 주변환경(circuit environment)에 대한 대응 또는 보상(compensation)이 요구된다 하겠다.

종래의 고주파 유전체 조성인 barium titanate계($BaTi_3O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$, $BaTi_3O_{11}$), modified magnesium titanate계($(Mg,Ca)TiO_3$), ZST계($(Zr,Sn)TiO_4$), barium perovskite[$Ba(Zr_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$], (Ca,Sr,Ba) ZrO_3 계, (Ca,Sr) $[Li,Nb]TiO_3$ 계 등은 소결온도가 적어도 1300~1600°C의 고온일 뿐 아니라, 소결조제(sintering aids)를 첨가하지 않고는 소자로서 사용될 수 있는 충분한 기계적 강도와 유전특성을 가진 치밀한 소결체를 얻을 수 없었다.

따라서 상기한 문제점에 착안하여 만출한 본 발명의 목적은 첫째 900~1250°C의 비교적 낮은 온도에서 소결되고, 둘째 소결조제 없이도 치밀한 미세구조와 우수한 유전특성을 가지며, 셋째 다양한 온도보상 범위를 갖고, 넷째 비교적 값싼 금속 산화물 원료만으로 구성된 3성분계 조성을 갖는 온도보상용 마이크로웨이브 유전체 조성을 제공함에 있다.

이하에서는 본 발명에 의한 유전체 세라믹의 조성을 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명하고자 한다.

본 발명은 1mol의 ZnO 와, 2mol의 TiO_2 를 조합한 조성으로 구성되어 있으며, 주요 유전특성으로는 유전상수가 96~102, 품질계수가 1650~3700(at 5.1~7.2 GHz), 공진주파수의 온도계수 +280 ppm/°C이다.

이러한 본 발명의 제조방법을 설명한다.

출발물질로 시약급(순도 99%이상)의 산화아연(zinc oxide : ZnO)과 산화티탄(titanium dioxide : TiO_2)을 사용하였다.

각각의 산화물 분말을 평량한 다음 탈이온수(deionized water)와, 지르코니아 볼(zirconia ball)을 사용하여 24시간 동안 습식분쇄를 하였다.

건조한 분말은 2 wt%의 PVA 바인더 수용액을 섞어 100 mesh의 체(sieve)로 거른 다음, 98 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하여 디스크(disk) 시편을 만들었다.

제조된 시편을 1100~1300°C에서 각각 2시간씩 대기분위기에서 300°C/hr의 승온율로 소성하였다.

이와 같이 제조된 세라믹 유전체를 마이크로 웨이브 주파수 영역에서의 유전특성을 조사하기 위해 HP-8720C network analyzer를 사용하여 측정하였으며, 유전상수는 Hakki-Coleman의 유전체 공진기법(dielectric rod resonator)으로 측정하여 TE₁₁ 공진모드의 공진주파수에서의 값을 계산하여 구하였다. 품질계수와 온도계수는 투과형 공동공진기(transmission open cavity)법으로 측정하였다.

이러한 마이크로파 유전특성에 의한 본 발명의 각 소결온도에 따른 유전상수와 품질계수 및 온도계수를 아래의 표1에 나타내었다.

[표 1]

실시예인 $ZnTi_2O_5$ 조성의 마이크로파 유전특성

소결온도(°C)	유전상수(ϵ_r)	품질계수(Q)	공진주파수(f_c GHz)	$Q \times f$	온도계수(τ , ppm/°C)
1100	98	3700	5.18	19200	
1200	102	1650	5.06	8400	+280
1300	95	3150	5.25	16600	

한편, 위와 같은 $ZnTi_2O_5$ 를 기본조성으로 하여 $Q \times f$ 가 약 3,000 이상, 온도계수 0 ppm/°C 부근의 값을 얻기 위하여 $ZnTi_2O_5$ 의 Zn의 일부를 Ca, Ba, Sr으로 치환하여 종래의 경우보다다도 비교적 낮은 소결 온도인 900~1250°C에서도, 유전상수는 41~53, 품질계수는 3140~4740(at 10~11GHz), $Q \times f$ 가 30,000이상, 그리고 공진주파수의 온도계수가 -48~+55 ppm/°C인 우수한 유전특성을 갖는 다른 실시예에 개량된 온도보상용 마이크로웨이브 유전체 세라믹을 제공할 수 있다.

즉, 본 발명은 $ZnTi_2O_5$ 의 공진주파수의 온도계수가 약 +280 ppm/°C이므로, 요구되는 온도특성인 0 ppm/°C의 온도계수를 갖도록 하기 위해서 부(negative)의 온도계수를 갖고 기지(matrix)조성인 $ZnTi_2O_5$ 와 결정구조상 대응이 될 수 있는 $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 를 적합한 보상용 유전체(compensation dielectrics)로 고안한 것이다.

이와 같은 유전체 세라믹의 제조방법은 stoichiometric $ZnTi_2O_5$ 의 Zn_{2+} 이온을 Ca_{2+} , Ba_{2+} , Sr_{2+} 이온으로 치환하기 위하여 칼슘 카보네이트(calcium carborate), 바륨 카보네이트(barium carborate) 및 스트론튬 카보네이트(strontium carbonate)를 0.1~90 mol% 첨가하는 것으로, 이러한 조성은 $[(1-x)Zn_x(Ca,Ba,Sr)Ti_2O_5]$, $x=0.001\sim 0.90$ 을 실험조성으로 갖는 것이다.

상기의 조성을 900°C에서 2시간 하소(calcination)한 후, 900~1250°C에서 각각 4시간씩 소성하였다.

그 외의 실험조건은 상기의 사항과 동일하도록 하였다.

아래의 표 2, 3, 4는 본 발명의 실시예로서 치환원소의 양을 0.5~8.0 mol%, 소결온도를 1050~1250°C로 했을 때의 유전특성을 나타낸 것이다.

[표 2]

실시예 : $[(1-x)Zn_x(Ca)Ti_2O_5]$, 조성의 마이크로파 유전특성

[표 2] 실시례: [(1-x)Zn_xCa]Ti₂O₅ 조성의 마이크로파 유전특성

x(mol%)	소결온도(℃)	유전상수(ε)	증설계수(Q)	증진주파수(f, GHz)	Q=1	온도계수(Δppm/°C)
0.5	1050	45.48	3290	10.6099	34800	+7
	1100	50.46	3470	10.5400	35700	+6
	1150	51.62	4310	10.5119	45300	+13
	1200	51.51	4230	10.5279	43700	+12
	1250	51.71	4300	10.5636	44100	+12
1.0	1050	45.49	3360	10.5663	40800	+6
	1100	50.90	2940	10.5060	30900	+5
	1150	50.54	4310	10.5556	45500	+18
	1200	51.56	4120	10.4751	43100	+10
	1250	51.88	4220	10.1750	42900	+10
3.0	1050	44.29	3570	10.5002	38500	+10
	1100	50.80	4300	10.4250	44800	+10
	1150	50.80	3730	10.3451	39800	+48
	1200	51.34	3990	10.1537	40600	+10
	1250	51.21	4160	10.1250	42100	+10
4.0	1050	45.54	270	10.5616	2850	0
	1100	49.90	2980	10.4770	31200	0
	1150	51.62	4220	10.4054	44000	0
	1200	50.14	3710	10.4585	38800	0
	1250	50.03	4450	10.4600	45700	0
8.0	1050	41.09	260	10.5914	2750	0
	1100	46.80	3390	10.5740	35300	0
	1150	46.97	3800	10.5408	40400	+24
	1200	46.81	3910	10.5338	41200	0
	1250	46.95	4200	10.4782	44000	0

[표 3]

실시례 : [(1-x)Zn_xBa]Ti₂O₅, 조성의 마이크로파 유전특성

실시예 : [(1-x)Zn_xBa]₂Ti₂O₅ 조성의 마이크로파 유전특성

x(mol%)	스.kotlin도(℃)	유전상수(ϵ_r)	유전계수(Q)	공전주파수(LGHz)	$Q \cdot f_0$	온도계수($\times 10^3 \text{ppm}^\circ\text{C}$)
0.5	1050	51.03	4150	10.3335	42900	
	1100	52.3	4020	10.4024	41800	
	1150	50.15	3940	10.5002	41600	+18.3
	1200	51.26	3430	10.5032	35300	
	1250	52.89	3550	10.1351	37000	
1.0	1050	47.95	4240	10.5010	44600	
	1100	52.10	3970	10.5114	41700	
	1150	51.30	3830	10.5908	40500	+61.0
	1200	51.21	3880	10.5074	40600	
	1250	52.48	4330	10.2500	44400	
2.0	1050	46.67	3760	10.3575	39900	
	1100	51.70	4150	10.3135	42800	
	1150	50.80	4070	10.3357	42100	+12.4
	1200	51.03	3530	10.2031	36100	
	1250	48.13	4200	10.3215	43400	
4.0	1050	45.73	3520	10.5723	37200	
	1100	50.96	3530	10.4898	38100	
	1150	49.53	3890	10.6433	41400	-6.0
	1200	49.91	3500	10.4755	36900	
	1250	49.62	3780	10.4052	39300	
8.0	1050	46.81	3140	10.6389	33400	
	1100	49.60	4100	10.6370	43600	
	1150	46.96	3790	10.7004	40600	0
	1200	47.15	3070	10.5157	32300	
	1250	47.24	3140	10.4746	32900	

[표 4]

실시예 : [(1-x)Zn_xSr]₂Ti₂O₅, 조성의 마이크로파 유전특성

실시에. $(1-x)Zn_xSrTiO_3$ 조성의 마이크로파 유전특성

$x(mol\%)$	초결온도($^{\circ}\text{C}$)	유전상수(ϵ_r)	품질계수(Q)	공진주파수(GHz)	Ω_{in}	온도계수($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)
0.5	1050	43.56	360	10.6538	3840	
	1100	46.49	320	10.6499	3430	
	1150	50.27	4140	10.6358	44000	+42.5
	1200	50.90	3610	10.6164	33300	
	1250	50.91	4510	10.3881	46300	
1.0	1050	44.94	150	10.5386	1580	
	1100	50.15	3270	10.5942	34000	
	1150	51.06	4220	10.5728	44800	+55.2
	1200	51.03	4540	10.5372	47800	
	1250	45.30	4530	10.5527	47800	
2.0	1050	44.40	130	10.5525	1370	
	1100	48.55	4260	10.6212	45200	
	1150	50.31	4440	10.6092	47100	+24.3
	1200	50.14	4270	10.6220	45400	
	1250	50.12	4400	10.3218	45400	
4.0	1050	39.22	130	10.6728	1390	
	1100	46.51	4540	10.6966	45000	
	1150	48.66	4470	10.5194	47400	
	1200	48.61	4010	10.5925	45500	
	1250	51.61	4520	10.2960	47200	
8.0	1050	36.25	220	10.8871	2390	
	1100	45.64	4430	10.9327	49400	
	1150	46.55	4740	10.7939	51200	-0
	1200	46.50	4470	10.7508	48100	
	1250	48.87	4240	10.4643	44400	

한편, 본 발명의 목적을 해결하기 위한 또 다른 유전체 조성물로서, 티탄산 아연계 유전체 세라믹을 설명한다.

상기 티탄산 아연계 유전체 세라믹은 1mol의 TiO_2 에 대해 ZnO 를 0.02~1.00 mol까지 첨가한 조성으로 구성되어 있으며, 주요 유전특성으로는 유전상수 57~107, 품질계수 700~5400(at 5.1~7.2 GHz), 공진주파수의 온도계수가 +50~+325 ppm인 유전체 조성이다.

이러한 유전체 조성의 제조방법은 $ZnTiO_3$ 마이크로파 유전체 세라믹의 제조방법과 동일하며, 마이크로파 주파수 영역에서의 유전특성의 측정 방법은 동일하게 실시하였다.

이와 같이 하여 측정된 티탄산 아연계($TiO_2-x(ZnO)$) 유전체막의 각소결온도와 조성에 따른 유전상수와 품질계수를 아래의 표5에 나타내었다.

[표 5]

실시에 : ($TiO_2-x(ZnO)$) 조성의 유전특성

실시예 : $(\text{TiO}_2-x\text{ZnO})$ 조성의 유전특성

$x(\text{mol})$	소결온도($^{\circ}\text{C}$)	유전상수(ϵ_r)	품질계수(Q)	공진주파수(GHz)	온도계수($\tau_{ppm}/^{\circ}\text{C}$)
0.02	1100	-	-	-	
	1200	-	-	-	+50
	1300	-	-	-	
0.04	1100	-	-	-	
	1200	59	920	6.93	+200
	1300	57	1740	7.15	
0.08	1100	79	1950	5.87	
	1200	83	3240	5.83	+310
	1300	83	3220	5.79	
0.16	1100	104	700	5.18	
	1200	107	7440	5.51	+305
	1300	85	2380	5.70	
0.50	1100	98	3700	5.18	
	1200	102	1650	5.06	+280
	1300	96	3150	5.26	
1.00	1100	100	5410	5.17	
	1200	99	4050	5.21	+325
	1300	97	5020	5.23	

또한, 상기한 바와 같이 우수한 유전특성을 보였던 $\text{ZnO}:\text{TiO}_2=1:1$, 즉 ZnTiO_3 조성을 기본조성으로 하여 이를 개량한 실시예를 제공한다.

주조성인 ZnTiO_3 의 Zn 을 Ca , Ba , Sr 으로 치환함으로써 낮은 소결온도인 $900\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 에서도 유전상수 18~35, 품질계수 1900~3600(at 5~12GHz), 그리고 공진주파수의 온도계수가 $-18\sim -47 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 인 우수한 유전특성을 갖는 온도보상용 마이크로파 유전체가 개발되었다.

즉, 본 발명은 ZnTiO_3 의 공진주파수의 온도계수가 약 $+300 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 이므로, 요구되는 온도특성인 $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 의 온도계수를 갖도록 하기 위해서 부(negative)의 온도계수를 갖고 가지(matrix)조성인 ZnTiO_3 와 결절구조상 대응이 될 수 있는 CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 를 적합한 보상용 유전체로 고안한 것이다.

실험방법은 stoichiometric ZnTiO_3 의 Zn_{2+} 이온을 Ca_{2+} , Ba_{2+} , Sr_{2+} 이온으로 치환하기 위하여 칼슘 카보네이트 및 스트론튬 카보네이트를 0.1~90 mol% 첨가하는 것으로, 이러한 조성은 $[(1-x)\text{Zn } x(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3]$, $x=0.001\sim 0.90$ 을 조성을 갖는다.

상기의 조성을 900°C 에서 2시간 하소한 후, $900\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 2시간씩 소성하였다. 그 외의 실험조건은 상기의 사항과 동일하도록 하였다.

아래의 표6은 본 발명의 실시예로서 치환원소의 양을 0.5~8.0 mol%, 소결온도를 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 로 했을 때의 시편의 유전특성을 나타낸 것이다.

[표 6]

실시예 : $[(1-x)\text{Zn } x(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})]\text{TiO}_3$ 조성의 유전특성

설시에: [(1-x)Zn_x(Ca, Ba, Sr)]TiO₃ 조성의 유전특성

기판원소	x(mol%)	초관온도(°C)	유전상수(ε _r)	증갈계수(Q)	공진주파수(GHz)	온도계수(ppm/°C)
Ca	0.5	1100	25.6	2660	9.15	
		1150	33.0	3620	9.05	
		1200	32.2	3180	8.88	+30
	1.0	1100	25.1	3060	9.13	
		1150	33.0	3490	9.18	
		1200	23.6	2960	8.95	+29
	2.0	1100	24.6	3330	9.69	
		1150	30.0	3260	9.46	
		1200	22.8	3470	9.08	+23
	4.0	1100	23.0	3070	9.55	
		1150	34.0	3620	9.64	+27
		1200	27.9	3400	9.05	+3.7
Ba	0.5	1100	24.4	2810	9.70	
		1150	36.0	3060	9.35	
		1200	29.7	3240	8.84	+22
	1.0	1100	24.5	2110	9.82	
		1150	36.3	1900	9.47	
Sr	1.0	1100	29.4	2600	9.45	+32
		1150	35.5	2370	9.79	
		1200	35.1	2570	9.61	
	2.0	1100	24.8	2580	9.69	+37
		1150	28.3	2470	9.35	
		1200	29.5	2930	9.40	-21
	4.0	1100	27.7	2830	9.47	
		1150	39.0	1950	9.50	
		1200	26.3	2600	9.41	+15
	8.0	1100	24.5	2770	9.83	
		1150	25.0	3600	9.78	
		1200	25.4	2930	9.81	-19

(57) 청구의 범위

청구항 1. 다음 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 고주파용 유전체 자기 조성물: Ti_{2-x}(ZnO), 이 때 0.04 ≤ x ≤ 1.00

청구항 2. 제1항에 있어서, Zn_y 이온을 Ca_{2x}, Ba_{2x}, Sr_{2x}로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 이온으로 치환한 다음의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 고주파용 유전체 자기 조성물: [Zn_{1-y}(Ca, Ba, Sr)_y]_xTiO_{3-x}, 이 때, 0.04 ≤ x ≤ 1.00이고, 0 < y ≤ 0.90.

청구항 3. 산화아연 및 산화티타늄과, 칼슘 카보네이트, 바륨 카보네이트 및 스트론튬 카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 종을 다음 조성을 만족하도록 혼합하고, 습식 분쇄한 후, 하소하고, 900~1250°C에서 2~4시간 소성하는 것을 특징으로 하는 고주파용 유전체 자기 조성물의 제조방법: [Zn_{1-y}(Ca, Ba, Sr)_y]_xTiO_{3-x}, 이 때, 0.04 ≤ x ≤ 1.00이고, 0 < y ≤ 0.90.